

ОТЗЫВ

официального оппонента кандидата физико-математических наук Сдобнякова Николая Юрьевича на диссертационную работу Калмыкова Рустама Мухамедовича «Влияние примеси CdSe на термоэлектрические свойства сплавов PbTe», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Актуальность работы. Исследования электрофизических и теплофизических свойств теллурида свинца и твердых растворов на его основе, как эффективных материалов для термоэлектрических преобразователей и приборов ИК-области, представляет значительный научный интерес. Это связано, в первую очередь, с высокой термоэлектрической эффективностью данного класса полупроводников в области температур 400-850 К. Однако, сложность получения материалов стехиометрического состава затрудняет получение однозначных данных по их электрофизическим свойствам. В процессе кристаллизации, в котором максимальная температура плавления смещена в сторону халькогена, изменения состава носят следующий характер: сначала выпадают кристаллы *p*-типа (с избытком теллура), затем состав кристалла меняется в сторону увеличения содержания свинца и проводимость может изменить знак с дырочной на электронную. Это приводит к тому, что кристаллы PbTe обладают заметным отклонением от стехиометрии и имеют достаточно высокую концентрацию носителей тока. Кроме того, значения и характер температурных зависимостей термоэлектрических параметров существенно зависят от температуры изотермического отжига.

Таким образом, тема диссертационной работы Калмыкова Рустама Мухамедовича «Влияние примеси CdSe на термоэлектрические свойства сплавов PbTe», посвященная разработке новой методики получения и исследованию термоэлектрических свойств сплавов теллурида свинца с примесями селенида кадмия, является актуальной как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения.

Степень обоснованности научных положений и выводов. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка использованной литературы и изложена на 146 страницах.

Во введении сформулированы актуальность, цели и задачи диссертационной работы, а также представлены научная новизна, практическая значимость, основные положения, выносимые на защиту и апробация работы.

Первая глава содержит обзор работ, посвященных современному состоянию теоретических и экспериментальных исследований теплофизических и электрофизических свойств сплавов на основе теллурида свинца, содержащих различные примеси. Кроме того, дано описание области практического применения материалов на основе PbTe.

Вторая глава диссертации посвящена материалам и методом исследования. Подробно изучены диаграммы состояния исследованных соединений, в частности, для PbTe и системы PbTe-CdSe. Представлена оригинальная методика получения опытных образцов, содержащая детальное описание алгоритмов подготовки сплавов, а также блок-схему экспериментальной установки. Кроме того, представлены методики проведения электронно-микроскопического, спектроскопического и рентгенофазового анализов. Методики получения объектов исследования и проведения эксперимента описаны достаточно полно.

В третьей главе приведены результаты электронно-микроскопического исследования и фазовых изменений теллурида свинца, содержащих примеси CdSe различных концентраций. Показано, что при введении легирующей примеси CdSe наблюдается образование новых фаз. Образующиеся фазы могут быть наноразмерными (размер зерна от 90 нм). Также установлено, что в молекулах этих фаз, где преобладают содержание атомов Cd и Se, изменяется сингония кристаллической решетки. Причем, с увеличением концентрации примесных атомов параметр решетки a уменьшается. Полученные значения параметра решетки и сингонии хорошо согласуются с известными в литературе данными.

В четвертой главе приведены полученные экспериментально политермы удельной электропроводности, коэффициента термоЭДС и термоэлектрической мощности, а также результаты изучения влияния изотермического отжига на эти зависимости. Показано, что до отжига наибольшее значение проводимости $\sigma=456 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ при температуре $T=715 \text{ К}$ и коэффициента термоЭДС $\alpha=435 \text{ мкВ/К}$ при температуре $T=330 \text{ К}$ соответствуют образцам PbTe с примесями 7 мол% и 10 мол%, соответственно. При этом максимальная термоэлектрическая мощность составляет $P=41,5 \text{ мкВт}/(\text{см}\cdot\text{К}^2)$ при температуре $T=340 \text{ К}$ для образца PbTe с примесями 10 мол% CdSe. После отжига при температуре 750 К в течение 10 часов наибольшее значение проводимости $\sigma=470 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ при температуре $T=718 \text{ К}$ и коэффициента термоЭДС $\alpha=365 \text{ мкВ/К}$ при температуре $T=370 \text{ К}$ соответствуют образцам PbTe с примесями 3 мол% и 2 мол% CdSe, соответственно. При этом максимальная термоэлектрическая мощность $P=43,6 \text{ мкВт}/(\text{см}\cdot\text{К}^2)$ при температуре $T = 460 \text{ К}$ соответствует образцу PbTe с

примесями 10 мол% CdSe. С целью оценки электропроводности образующихся фаз, которые также вносят вклад в проводимость сплава, в настоящей главе также приведены результаты проведения модельного эксперимента согласно теории Максвелла для обобщенной проводимости изотропной среды с включениями частиц сферической формы. Показано, что наибольший вклад новых фаз в общую проводимость матрицы основного компонента характерен для образца с примесями 3 мол% CdSe.

Оценка новизны и достоверности. Научная новизна результатов работы заключается в следующем:

– во-первых, разработана новая методика получения термоэлектрических материалов на основе теллурида свинца путем воздействия на жидкий расплав ультразвуковыми волнами при оптимальных условиях. По данной методике получен патент Российской Федерации;

– во-вторых, установлены структурные изменения и образование новых фаз в твердых сплавах PbTe при концентрациях примеси CdSe 0,5; 1; 2; 3; 5; 7 и 10 мол%;

– в-третьих, установлена зависимость параметра решетки a от концентрации примеси CdSe в матрице PbTe, а также образование новых фаз кубической и гексагональной сингонии;

– в-четвертых, экспериментально исследовано влияние изотермического отжига на фазовые изменения и политермы удельной электропроводности, коэффициента термоЭДС и термоэлектрической мощности в твердых сплавах PbTe при концентрациях примеси CdSe 0,5; 1; 2; 3; 5; 7 и 10 мол%;

– в-пятых, проведена оценка вклада проводимости образующихся новых фаз на основе модели обобщенной проводимости Максвелла.

Достоверность научных результатов диссертации обусловлена следующим. Основные экспериментальные результаты, представленные в работе, получены известными и усовершенствованными методами исследования на апробированных устройствах и прошедших аттестацию приборах. Полученные результаты согласуются с известными из научной литературы данными.

Содержание диссертации полностью отражено в 20 опубликованных в научной печати работах, в том числе 6 работ в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 3 работы из которых индексируются международными системами цитирования Scopus и Web of Science, 1 патент на изобретения и остальные в сборниках материалов конференций. Результаты, представленные в

диссертации, обсуждались на различных конференциях и получили одобрение ведущих специалистов.

Практическая ценность работы. На разработанную методику приготовления сплавов теллурида свинца получен патент на изобретения РФ. Эта методика была использована при выполнении гранта Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по теме диссертационной работы.

Полученные данные структурных и фазовых изменений, температурных зависимостей термоэлектрических параметров могут быть использованы в качестве самостоятельных справочных материалов, а также послужить руководством по технологическому внедрению методики изготовления термоэлектрических материалов на основе теллурида свинца.

Результаты диссертационного исследования могут быть внедрены в учебный процесс, использованы студентами при выполнении курсовых и выпускных квалификационных работ (бакалаврских работ и магистерских диссертаций), а также при проведении учебных занятий с аспирантами.

Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

По диссертационной работе имеются следующие **замечания и вопросы:**

1. Не достаточно подробно описаны имеющиеся изломы на графиках температурных зависимостей термоэлектрических параметров и причины их проявления.

2. В тексте диссертации не понятна надпись на рис. 43. диаграммы состояния системы PbTe-CdSe. Имеется ввиду новые данные диаграммы состояния системы или поправки к ней?

3. Для сравнения и выбора более оптимальных значений термоэлектрических параметров действительно достаточно ограничиться концентрацией добавляемой примеси CdSe в 10 мол. %?

4. Автор не обосновывает выбор режимов изотермического отжига, а именно, температуру 750 К в течение 10 часов. Возможно, в результате длительного отжига более, чем 10 часов, были бы получены весьма интересные научные результаты.

5. Остается неясным, почему при изменении концентрации примеси CdSe от 7 до 10 мол.% существенным образом изменяется степень влияния изотермического отжига на характер температурной зависимости мощности (рис. 71 и 72).

6. В некоторых литературных ссылках пропущено названия статьи.

Несмотря на высказанные вопросы и замечания, которые носят уточняющий характер, диссертационная работа Калмыкова Р.М. является законченным исследованием. Приведенные замечания не изменяют общей положительной оценки диссертационной работы и не снижают ее ценность.

Заключение

Диссертационная работа выполнена на актуальную тему, обладает научной новизной, практической ценностью, является самостоятельной и законченной научно-квалификационной работой. Опубликованные работы отражают основное содержание диссертации. Работа выполнена на высоком научном уровне и вносит существенный вклад в представления о теплофизических и электрофизических свойствах термоэлектрических материалов. Результаты, полученные автором, достоверны, выводы обоснованы. Диссертационная работа отвечает требованиям пунктов 9-14 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013г. №842 «О порядке присуждения ученых степеней», а ее автор, Калмыков Рустам Мухамедович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника.

Официальный оппонент:

кандидат физико-математических наук,
доцент кафедры общей физики ФГБОУ ВО
«Тверской государственной университет»
«16» ноября 2020 г.



Н.Ю. Сдобняков

Рабочий адрес: 170002, Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 217

Телефон: (4822) 58-14-93, доб. 106

e-mail: nsdobnyakov@mail.ru

Подпись к.ф.-м.н., доцента Сдобнякова Н.Ю. удостоверяю.
И.о. ректора _____ Л.Н. Скаковская

